

Opinnäytetyö (AMK)

Kone- ja tuotantotekniikan koulutusohjelma

Energia- ja polttomoottoritekniikka

2019

Jani Mäkelä

EDUSTAVAN NÄYTTEENOTON VARMISTAMINEN PYROLYYSIKOEAJON AIKANA

– Neste Oyj, Naantalin jalostamo

Jani Mäkelä

EDUSTAVAN NÄYTTEENOTON VARMISTAMINEN PYROLYYSIKOEAJON AIKANA

-Neste Oyj, Naantalin jalostamo

Opinnäytetyö tehtiin Neste Oyj:n Naantalin öljynjalostamolla. Työn tavoitteena oli tehdä kattavat esivalmistelut pyrolyysiöljyn koeajoa varten ja suorittaa tasenäytteenotto, jonka analyysejä tutkimalla saadaan selville kuinka tarkasti voidaan seurata yksittäisten aineiden kulkua prosessissa.

Työssä käydään läpi jätemuovin pyrolyysiprosessi, sekä nykyiset muovin kierrätysmenetelmät ja niiden käyttö maailmalla. Tämän jälkeen tutustutaan kuinka erilaiset näytteet otetaan Nesteen jalostamolla, ja kuinka näytteiden edustavuus varmistetaan. Työssä esitellään koeajoa varten tehdyt valmistelut ja tasenäytteenoton suoritus.

Näytteiden analyysit lisättiin taulukkoon, josta saatiin laskettua raakaöljyn tislauskolonniin tulevan natriumin määrä ja sen jakautuminen kolonnin eri tuotteisiin. Tuloksista huomataan että pystymme seuraamaan tarkasti eri aineiden kulkua prosessiyksiköissä.

Opinnäytetyön aikana tehdyt havainnot ja korjausehdotukset varmistavat näytteenoton sujuvuuden ongelmattomasti pyrolyysikoeajon aikana. Työn aikana otettujen näytteiden tuloksia voidaan verrata pyrolyysikoeajosta saataviin tuloksiin, ja näin saadaan selville millaisia muutoksia pyrolyysiöljyn lisääminen raakaöljyn sekaan aiheuttaa jalostamon prosessissa.

ASIASANAT:

Pyrolyysi, näyte, analyysi

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Mechanical Engineering | Energy and Internal Combustion Engine Technology

Completion year of the thesis | number of pages, number of pages in appendices

Jani Mäkelä

ENSURING THE REPRESENTATIVENESS OF SAMPLES DURING THE TEST DRIVE OF PYROLYSIS OIL

- Neste Corporation, Naantali refinery

This thesis was commissioned by Neste Corporation's oil refinery in Naantali. The goal of this thesis was to make comprehensive preparations for the test drive of pyrolysis oil, and to perform a mass balance sampling. The analyses of this sampling were studied to find out how precisely it is possible to track the flow of single substances in the process.

In this thesis the pyrolysis process is presented, and the different types of waste plastic recycling and how they are used in modern world are explained. The taking of different types of samples at Neste refinery, and how to ensure the representativeness of these samples is shown. The preparations made for the test drive and the mass balance sampling are explained in this thesis.

The analyses of samples were added to a table so that it was possible to calculate the amount of sodium flowing in to the crude oil distillation column and to find out how it divides with different products of the column. The results show that it's possible to track the flow of single substances very precisely in the process units.

The observations and proposed corrections made during this thesis ensures unproblematic sampling during the test drive of pyrolysis oil. The results of samples taken during this thesis can be compared to the results during the actual test drive, and this shows what changes the pyrolysis oil makes to the refining process when mixed with crude oil.

KEYWORDS:

Pyrolysis, sample, analysis

SISÄLTÖ

SANASTO	7
1 JOHDANTO	8
2 JÄTEMUOVI JA PYROLYYSIÖLJY	9
2.1 Pyrolyysi	10
2.2 Pyrolyysiprosessi	12
3 EDUSTAVA NÄYTTEENOTTO	15
3.1.1 Nestemäisen aineen näytteenotto	17
3.1.2 Öljyt ja kuumat näytteet	18
3.1.3 Kaasunäytteenotto	19
3.1.4 Yleisimpiä virheitä näytteenotossa	20
3.2 Näytteenoton riskit ja niiltä suojautuminen	21
4 NÄYTTEENOTTO JA VALMISTELUT	23
4.1 Valmistelut	23
4.1.1 Valokuvaus ja PI-kaavioiden merkitseminen	24
4.1.2 Näytteenottopaikkojen tarkastus	25
4.1.3 Uudet näytteenottopaikat.	26
4.2 Taseinäytteenotto	30
5 ANALYYSIT JA EPÄPUHTAUKSIEN JAKAUTUMINEN ERI JAKEISIIN	31
5.1 Massataseen laskeminen	31
5.2 Kolonnin natriummassatase	34
6 YHTEENVETO JA POHDINTA	36
6.1 Yhteenveto	36
6.2 Pohdinta	36
6.2.1 Korjattavia asioita koeajoa varten	37
LÄHTEET	38

LIITTEET

- Liite 1. Nestenäytteenoton tarkistuslista.
Liite 2. Kaasunäytteenoton tarkistuslista.
Liite 3. Näytteenottopaikkojen tarkastuslista.

KAAVAT

Kaava 1. Esimerkki kaavasta (Lähdeviite)..... **Virhe. Kirjanmerkkiä ei ole määritetty.**

KUVAT

Kuva 1. Jätemuovista tuotettua pyrolyysiöljyä (OMV Group 2018).....	10
Kuva 2. Pyrolyysiprosessissa syntyvät lopputuotteet (Pyrovalue B.V ei pvm).	11
Kuva 3. Pyrolyysiprosessi (Gore plastics and carbouys ei pvm).....	13
Kuva 4. Näyteastiat & kaasunäytesylinteri.	16
Kuva 5. Näytteenottopaikka, näyteastia & näytelappu.	17
Kuva 6. Öljynäytepaikka ja näytteenotto.	18
Kuva 7. Kaasunäytteenoton kierto & näytesylinteri: 1=sylinterin liittimet, 2=sylinterin poisto- ja tuloventtiili, 3=varoventtiili.	19
Kuva 8. Vähimmäissuojaimet Nesteen jalostamon prosessialueella (Neste HSE 2012).	21
Kuva 9. Valokuvia näytteenottopaikoista.	24
Kuva 10. Merkityt näytteenottopaikat PI-kaaviossa.	25
Kuva 11. FA-113 huipunpalautus.	26
Kuva 12. Raakaöljy hyllyn jälkeen ennen suolanpoistoa.	27
Kuva 13. Raakaöljyntislauskolonnin pohjatuote.	27
Kuva 14. FA-113 huipunpalautuksen valmis näytteenottopaikka.....	28
Kuva 15. Raakaöljyn hyllyn jälkeen ennen suolanpoistoa valmis näytteenottopaikka. .	29

KUVIOT

Kuvio 1. Edellytykset edustavalle näytteelle (Eero Salminen ei pvm). 15

TAULUKOT

Taulukko 1. Muovijätteen jakautuminen eri jätteenkäsittelytavoille vuosina 1980–2015 (Ritchie & Roser 2018).....	9
Taulukko 2. Henkilökohtaiset suojaimet.	22

Taulukko 3. Natriumpitoisuudet.....	32
Taulukko 4. Tislauskolonnin massavirrat.	32
Taulukko 5. Natriummassatase.....	33
Taulukko 6. Natriumin massatase tislauskolonnin tulon ja lähdön välillä.	34

SANASTO

Sanasto	Selitys (Lähdeviite)
Analyysi	Näytteistä suoritettavia tutkimuksia joilla selvitetään aineiden koostumus (Opetushallitus, ei pvm.).
Hiilivetyketju	Hiilivetymolekyyleistä muodostunut ketju (Riggio, 2017).
Kimrööki	Hiilimusta (Coloria, ei pvm.).
Krakkkaus	Krakkauksessa öljyn suuret hiilivetymolekyylit pilkotaan pienemmiksi (Prosessitekniikka, ei pvm.).
Mikromuovi	Muoveista jauhautuneita pieniä muovihiukkasia (Vihreät, ei pvm.).
Pyrolyysi	Termokemiallinen reaktio, jossa jätemuovin tai biomassan hiilivetyketjut pilkotaan lyhyemmiksi (Granö, ei pvm.).
Soihtu	Turvasoihtu on osa jalostamon turvallisuusjärjestelmää. Soihdun tehtävänä on polttaa mahdollisessa häiriötilanteessa tuotantoprosessista purkautuvat kaasut turvallisesti ja hallitusti (Kilpilahti, ei pvm.).
WPPO	Waste plastic pyrolysis oil, jätemuovista valmistettu pyrolyysiöljy.

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön toimeksiantajana toimii Naantalissa sijaitseva Neste Oyj:n öljynjalostamo. Yhtiö perustettiin vuonna 1948 tarkoituksenaan turvata Suomen öljynhuolto. Nesteen ensimmäinen jalostamo Naantalissa käynnistettiin heinäkuussa 1957, ja toinen jalostamo Kilpilahdessa käynnistyi vuonna 1965. Tänä päivänä Neste on maailman suurin jätteistä ja tähteistä jalostetun uusiutuvan dieselin tuottaja, joka tuo myös uusiutuvia ratkaisuja lentämiseen ja muoviteollisuuteen. (Neste Oyj ei pvm).

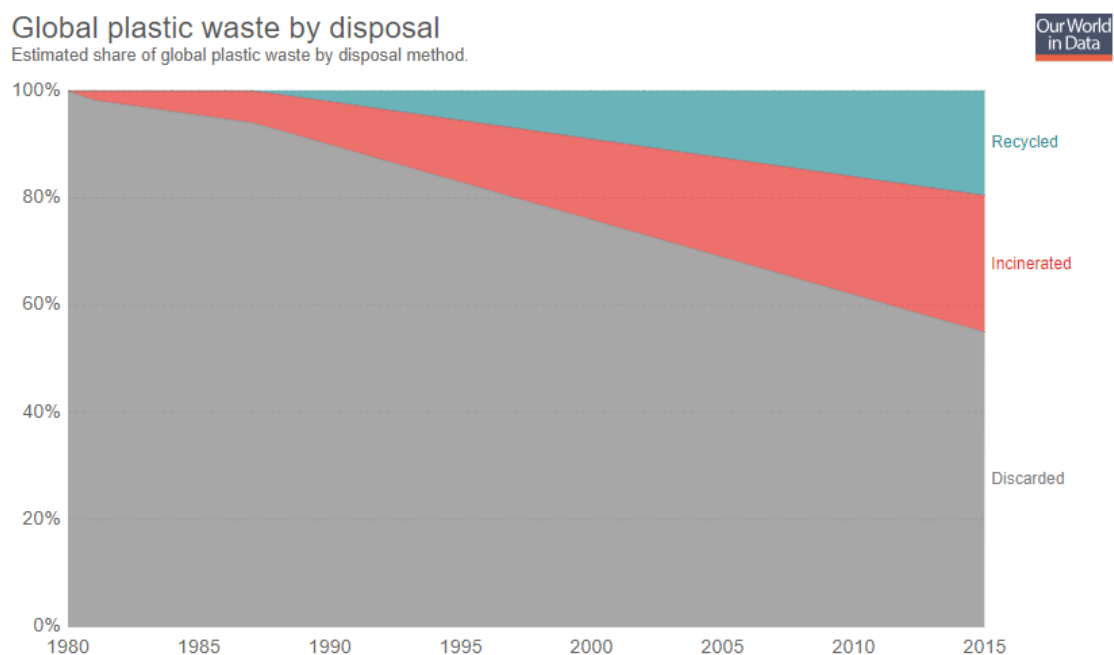
Insinööriyön tavoitteena on luoda kattava näytteenottosuunnitelma pyrolyysikoeajoa varten ja suorittaa tasenäytteenotto. Suunnitelma pitää sisällään näytepaikkojen määrittämisen ja merkitsemisen PI-kuviin, näytepaikkojen tarkastuksen ja parantamisen, sekä analyysien määrittämisen kustakin näytteestä. Tasenäytteenoton aikana mahdolliset ongelmat tulee huomioida, jotta ne voidaan korjata ennen virallista pyrolyysikoeajoa ja näin voidaan varmistaa edustava näytteenotto koeajon aikana.

Kattavan näytteenottosuunnitelman, edustavien näytteiden ja turvallisen näytteenoton avulla saadaan kattavat massataseet koeajon ajalta ja havaitaan pyrolyysiöljyn vaikutukset jalostamon toimintaan. Näytteiden analyyseistä tehtävien massataseiden avulla pystytään seuraamaan epäpuhtauksien kulkua prosessissa. Koeajo tukee Nesteen julkituomaa strategiaa prosessoida 1–2 miljoonaa tonnia muovijätteitä vuoteen 2030 mennessä.

2 JÄTEMUOVI JA PYROLYYSIÖLJY

Maailmassa tuotetaan vuosittain yli 300 miljoonaa tonnia muovia ja vuoden 2015 arvioiden mukaan vain viidesosa päätyi kierrätettäväksi. Taulukossa 1 esitetään kuinka vuonna 2015 koko maailman muovijätteestä 19,5 % kierrätettiin, 25,5 % poltettiin jätelaitoksilla ja 55 % päätyi jätteenä kaatopaikoille. Vuoden 1980 ja 2015 välillä syntyneestä muovijätteestä vain 9 % on kierrätetty. (Ritchie & Roser 2018.)

Taulukko 1. Muovijätteen jakautuminen eri jätteenkäsittelytavoille vuosina 1980–2015 (Ritchie & Roser 2018).



Meriin päätyy arvioiden mukaan vuosittain noin 8 miljoonaa tonnia muovia, ja mikro-muovin osuus tästä on 236 tuhatta tonnia (Earth day network 2019). Tästä voidaan laskea, että meriin päätyy joka minuutti yli 15 tonnia muovijätteitä, ja Earth day network:in (2019) arvioiden mukaan vuoteen 2050 mennessä merissä on massaltaan enemmän muovia kuin kaloja.

Jättemuovin kierrätystä tulisi lisätä maailmanlaajuisesti nykyistä suuremmaksi. Jättemuovin hävitys kaatopaikoille ei ole hyvä vaihtoehto, sillä esimerkiksi muovipussin maatumisen kestää noin 20 vuotta, ja muovipullon maatumisprosessi vähintään 450 vuotta (Wright, Kirk, Molloy & Mills 2018). Yksi keino vähentää kaatopaikoille päätyvän muovin määrää on tehdä siitä pyrolyysiöljyä.

Pyrolyysiöljy (kuva 1) on jätemuovista tai orgaanisista aineista kuivatislaamalla tuotettua ruskean väristä öljyä, jolla korvataan fossiilisten raaka-aineiden käyttöä teollisuudessa.



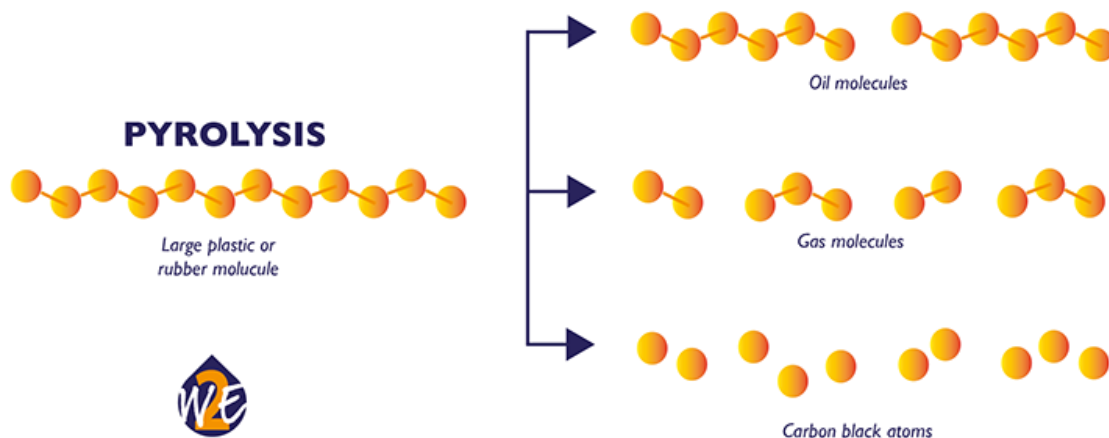
Kuva 1. Jätemuovista tuotettua pyrolyysiöljyä (OMV Group 2018).

2.1 Pyrolyysi

Vain noin 15–20 % kaikesta maailmalla syntyvästä jätemuovista voidaan tehokkaasti kierrättää tavanomaisilla mekaanisilla kierrätystekniikoilla kuten lajittelulla, murskaamalla, muovipakkausten pesulla ja suulakepuristamalla eli ekstruusiolla. Loput 80–85 % jätemuoveista ovat liian sekoittuneita tai saastuneita erinäisten ylimääräisten materiaalien kanssa, kuten maaperän, lian, alumiinin, paperin tai ruokajäämien kanssa ja näin ollen ovat kelpaamattomia edellä mainittuihin kierrätystapoihin.

Pyrolyysi on tertiäärinen kierrätysteknologia, tunnetaan myös raaka-aineen kierrätyksenä (eng. feedstock recycling), joka pystyy muuttamaan muovijätteen polttoaineiksi, monomeereiksi tai muiksi arvokkaiksi materiaaleiksi lämpökrakkauksen ja katalyyttisen krakkauksen avulla. Tätä tekniikkaa voidaan käyttää sekä kertamuoveihin, että kesto-
muoveihin. Pyrolyysiä kutsutaan myös polymeerikrakkaukseksi ja sen suurin hyöty on kyky toimia muovijätteen kanssa, jotka ovat muutoin liian vaikeita prosessoitaviksi tavanomaisilla kierrätysmenetelmillä. Koska pyrolyysissä ei tapahdu palamisreaktiota, siitä ei myöskään synny myrkyllisiä tai ympäristölle harmillisia päästöjä. (Scheirs & Kaminsky 2006, xxv-xxvi.)

Pyrolyysi on termokemiallinen reaktio, jossa jätemuovin pitkät ja keskipitkät hiilivetyketjut pilkkotaan lyhyemmiksi hiilivetyketjuiksi (kuva 2) korkeassa, noin 400–600 °C:n lämpötilassa (Buekens 2006, 6-7). Tätä voidaan mieltää niin sanottuna käänteisenä prosessina verrattaessa muovinvalmistukseen, jossa raakaöljyn pienet hiilivetymolekyylit (monomeerit) yhdistyvät, eli polymeroituvat katalyyttien avulla isommiksi polymeerimolekyyleiksi ja lopputuotteena saadaan muovia.



Kuva 2. Pyrolyysiprosessissa syntyvät lopputuotteet (Pyrovalue B.V ei pvm).

Jätemuovin hiilivetyketjut alkavat värähtelemään lämmön noustessa ja pilkkoutuvat pienemmiksi ketjuiksi, kun riittävä lämpötila on saavutettu. Reaktio toteutetaan hapettomassa tilassa, josta happi voidaan syrjäyttää käyttämällä esimerkiksi typpeä joka on inertti kaasu. Hapen päästessä vaikuttamaan reaktioon, jätemuovissa syntyy palamisreaktio ja pyrolyysi epäonnistuu. Pyrolyysireaktiossa syntyy kolmea eri tuotetta, pyrolyysikaasuja, hiilimustaa (tunnetaan myös nimellä kimrööki) ja pyrolyysiöljyä. Reaktiossa syntynyt pyrolyysiöljy on samankaltaista raakaöljyn kanssa ja siitä voidaan jatkojalostaa esimerkiksi dieselöljyä tai bensiiniä. (Buekens 2006, 6-7.) Sadasta kilosta jätemuovia saadaan noin 100 litraa pyrolyysiöljyä (OMV Group 2018). Loput reaktiotuotteet voidaan myös hyödyntää teollisuudessa, joten ainoastaan savukaasut ja tuhka menevät hukkaan. Pyrolyysikaasut voidaan hyödyntää esimerkiksi pyrolyysireaktorin lämmityksessä ja hiilimustaa puolestaan käytetään laajasti teollisuudessa, kuten väriaineena maaleissa sekä seosaineena renkaissa ja muissa kumivalmisteissa.

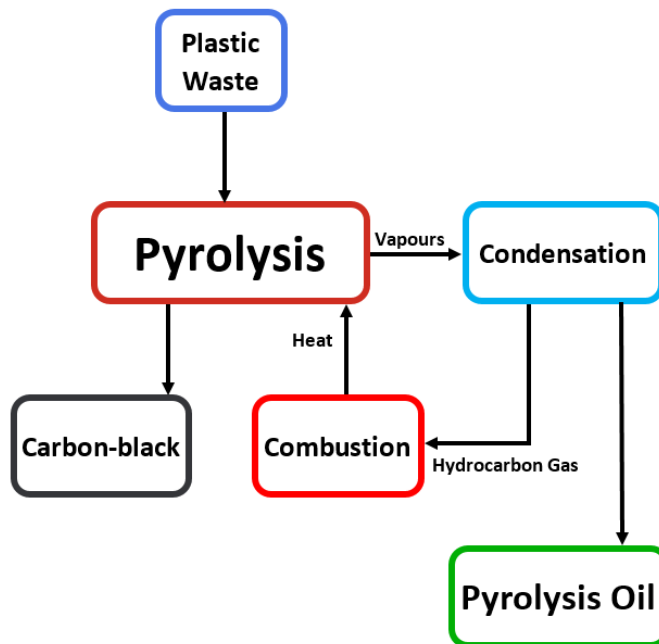
2.2 Pyrolyysiprosessi

Käytössä on kaksi erilaista pyrolyysiprosessia:

Hidaspyrolyysissä raaka-aine lämmitetään hitaasti, noin 0,1-2,0 °C/s ja pyrolyysikaasujen viipymäaika reaktorissa on pidempi kuin muilla menetelmillä, noin viidestä sekunnista ylöspäin (AZO Cleantech 2013). Kokonaisuudessaan hidaspyrolyysiprosessi vie aikaa muutamia tunteja. Hidaspyrolyysin päätuote on hiili, jota käytetään teollisuudessa monilla eri tavoilla.

Nopeapyrolyysissä raaka-aine lämmitetään nopeasti, jopa 1000 °C/min (Jung & Fontana 2006, 252) 400–600 °C:n lämpötilaan ja pyrolyysikaasujen viipymäaika reaktorissa on lyhyempi kuin hidaspyrolyysissä, vain noin yksi sekunti. Kaasuöljy johdetaan reaktorista nopeasti lauhduttimeen, jossa siitä erotellaan pyrolyysiöljy ja hiilivetykaasu. Nopeapyrolyysin päätuotteina syntyy öljyä ja/tai kaasua, riippuen prosessissa käytettävästä lämpötilasta. Tässä opinnäytetyössä keskitytään muovin nopeapyrolyysiin, koska se on yleisempi prosessi, kun raaka-aineena on jätemuovi.

Pyrolyysiprosessi (kuva 3) alkaa laitokselle saapuvasta muovijätekuormasta. Muovijäte erotellaan ja murskataan pieneksi silpuksi, jotta se voidaan helposti syöttää reaktoriin erikoisvalmisteista syöttöruuvia käyttämällä, joka estää hapen kulkeutumisen reaktoriin. Reaktoria kuumennetaan ulkopuolelta, joten murskattu jätemuovi alkaa lämmetä ja pyrolyysireaktio alkaa.



Kuva 3. Pyrolyysiprosessi (Gore plastics and carbouys ei pvm).

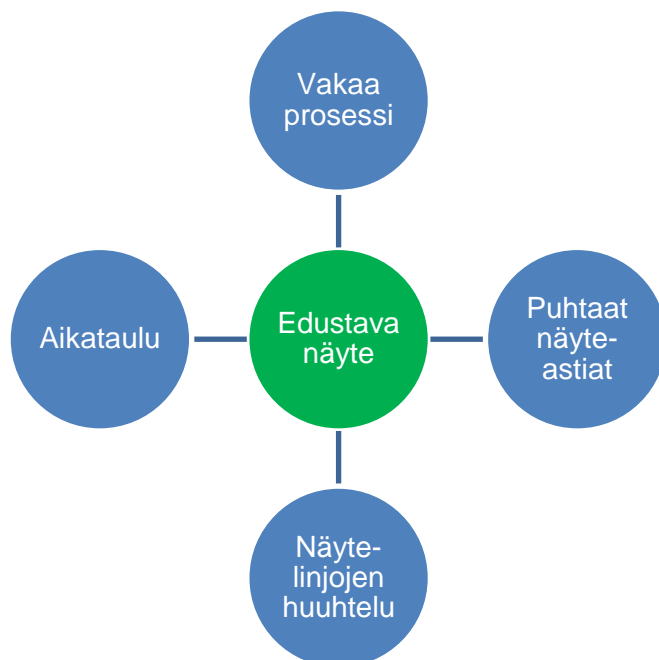
Pyrolyysin aikana jätemuovin isot hiilivetymolekyylit pilkkoutuvat hiilimustaksi ja kaasuöljyksi. Hiilimusta jää reaktorin pohjalle josta se kerätään erilliseen säiliöön ja kaasuöljy kulkeutuu reaktorista lauhduttimiin, jossa kaasuöljy kondensoituu ja erottuu pyrolyysikaasuksi sekä -öljyksi. Pyrolyysiöljy kerätään omaan säiliöönsä, josta se tyhjennetään ja myydään eteenpäin tai käytetään itse omissa prosesseissa. Öljysäiliön pyrolyysikaasut kulkeutuvat kaasunpesulaitteeseen (eng. scrubber), jossa kaasut puhdistetaan ja kaasujen seassa oleva rikki poistetaan. Näin prosessista saadaan puhdasta hiilivetykaasua, jota voidaan käyttää reaktorin lämmityksessä tai myydä eteenpäin. (Beston Group Pyrolysis Plant 2016.) Prosessissa syntynyttä hiilimustaa ei voida hyödyntää pyrolyysiprosessissa, mutta sille löytyy tarvetta muuten teollisuudessa.

Jätemuovin seoksella raaka-ainesyötössä on suora yhteys pyrolyysiprosessissa syntyvästä pyrolyysiöljystä jalostettavien polttoaineiden laatuun, erityisesti leimahduspisteseen, setaanilukuun ja alhaisten lämpötilojen ominaisuuksiin (Scheirs 2006, 386).

3 EDUSTAVA NÄYTTEENOTTO

Näytteenoton ja näytteistä tehtävien analyysien avulla saadaan tarkat tiedot prosessissa vallitsevista olosuhteista ja tuloksien perusteella voidaan tehdä tarvittavat säädöt, päätellä prosessin kunto sekä tuotteiden laatu ja puhtaus. Mikäli näytteitä ei oteta oikein, niistä ei saada luotettavia tuloksia eivätkä ne siten ole minkään arvoisia. Väärin otetuista näytteistä tehtävien analyysien perusteella voidaan tehdä väärä muutoksia prosessiin, ja näin huonontaa tuotteen laatua. Oikein otettu näyte puolestaan näyttää prosessin todellisen tilan, jolloin voidaan tehdä oikeat muutokset jalostusprosessiin. (Neste 2018). Päivittäisen näytteenoton avulla jalostamon tuottavuus voidaan maksimoida, kun muutokset tuotteiden laaduissa huomataan mahdollisimman pian. Korjaavat toimenpiteet prosessissa suoritetaan heti, kun näytteen laadussa huomataan poikkeamia. Näin varmistetaan, että tuotteiden hävikki on minimaalista eikä huonolaatuista tuotetta päädy asiakkaille.

Kuviossa 1 on esitelty tärkeimmät asiat, joista edustava näyte muodostuu. Jotta otettu näyte on edustava, se tulee ottaa kun prosessi on vakaa, eli yksikkö toimii normaalisti. Yksikköhäiriön aikana otettu näyte on hyödytön, koska näyte ei välttämättä vastaa yksikön normaalia tuotteen laatua.



Kuvio 1. Edellytykset edustavalle näytteelle.

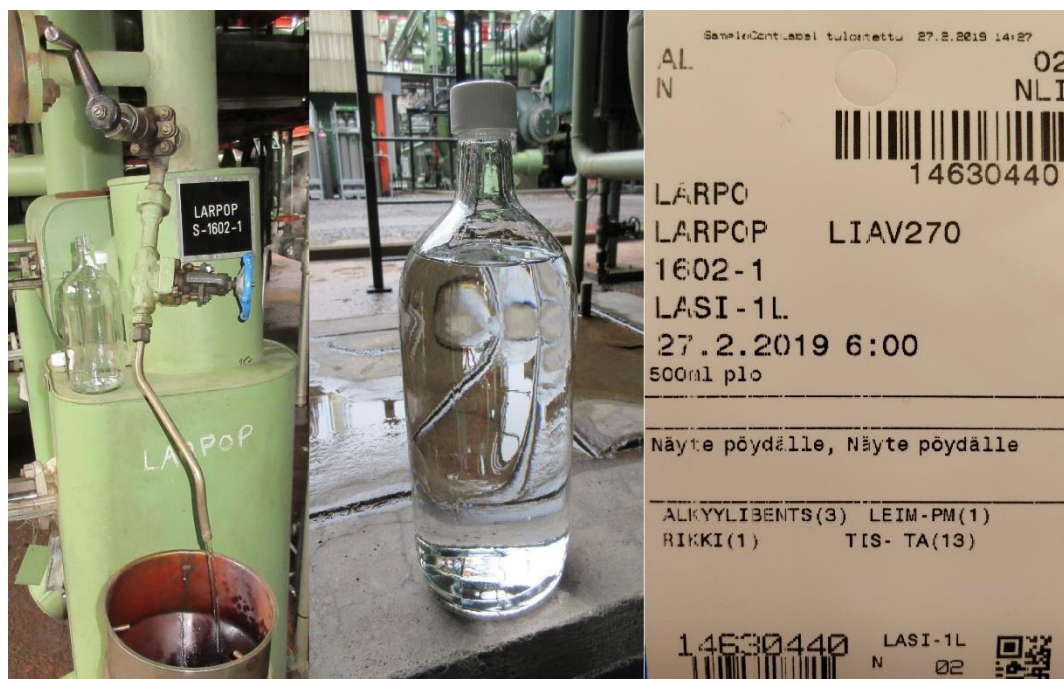
Näyteastian (kuva 4) tulee olla ehjä sekä puhdas liasta ja roskista, koska näyteastian epäpuhtaudet voivat sekoittua näytteen kanssa ja laboratoriossa tehtyjen analyysien tulokset ovat epäluotettavat. Laboratorioon tulee aina viedä edustava näyte, joten näytelinjat ja kaasunäytesylinterit (kuva 4) tulee huuhdella huolellisesti, jottei näytteen seassa ole jäämiä vanhoista näytteistä, jolloin otettu näyte edustaa prosessin senhetkistä tilaa. Saman yksikön kaikki näytteet on tärkeää ottaa samaan aikaan, jotta saadaan tarkka kuva yksikön toiminnasta jalostusprosessin eri vaiheissa. Jos näytteet otetaan eri aikoihin, niitä ei voi verrata toisiin näytteisiin, sillä olosuhteet yksikössä ovat saattaneet muuttua. Laboratoriossa havaituista laatupoikkeamista tiedotetaan jalostuksen esimiehelle eli jalostusmestarille, jotta tarvittavat toimenpiteet tuotteen laadun varmistamiseksi suoritetaan jalostusyksiköissä.



Kuva 4. Näyteastiat & kaasunäytesylinteri.

3.1.1 Nestemäisen aineen näytteenotto

Nestemäinen näyte otetaan oikeaoppisesti huuhtelemalla näytelinja huolellisesti, jotta näytteen sekaan ei päädy jäämiä vanhasta näytteestä. Näyteastia (kuva 5 kesk.) tulee tarkastaa että se on ehjä ja puhdas. Näyte tulee ottaa oikeaan aikaan, jonka saa selville näytelapusta (kuva 5 oik.). Ennen huuhtelua tarkastetaan näytteenottopisteen viemärinti sekä mahdollinen tuuletus, ja puhdistetaan näytteenottopilli ulkopuolelta. Jos näyte otetaan kuumasta linjasta, tarkastetaan mahdollinen jäähdytys. Näytehana huuhdellaan avaamalla ylempää näytteenottoventtiiliä (kuva 5 vas.) 10 kierrosta, jonka jälkeen alemmaa istukkaventtiiliä avataan sen verran, että nestettä alkaa virrata. Nesteen annetaan virrata viemäriin näytelinjan tilavuuden verran, jolloin varmistutaan että astiaan otetaan edustava näyte.



Kuva 5. Näytteenottopaikka, näyteastia & näytelappu.

Alempi istukkaventtiili suljetaan, ja näyteastia asetetaan hanan alle siten, että pilli on mahdollisimman lähellä pohjaa. Näin saadaan estettyä keveiden jakeiden haihtuminen näytteenotossa. Venttiiliä avataan varovasti roiskeiden estämiseksi ja astia täytetään n. 80–90 % sen tilavuudesta, jotta näytteelle jää laajentumisvaraa. Näytelinjan molemmat venttiilit suljetaan, ja näyteastian korkki laitetaan kiinni. Astiaan kiinnitetään näytelappu ja näyte viedään laboratorioon lapussa ilmoitetulle paikalle. Nestemäisen näytteenoton tarkistuslista liitteessä 1.

3.1.2 Öljyt ja kuumat näytteet

Öljymäiset ja kuumat näytteet (kuva 6) tulee ottaa peltiastiaan. Ennen näytteenottoa on tärkeää tarkistaa että näyteastia on ehjä, puhdas ja kuiva. Näyteastian jäänyt kosteus aiheuttaa kuuman näytteen kuohumista ja roiskumista.

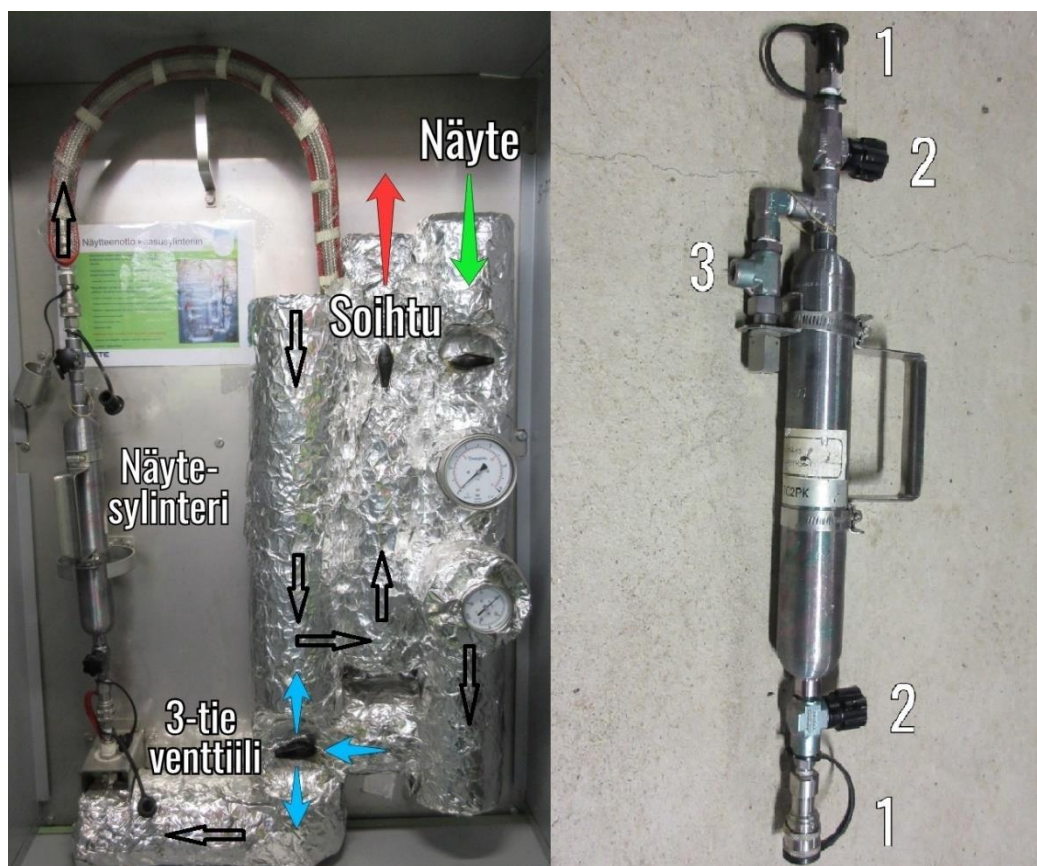


Kuva 6. Öljynäytepaikka ja näytteenotto.

Näytelinja huuhdellaan avaamalla näytteenottoventtiili ja varovasti alemmaa istukkaventtiiliä kunnes näyte alkaa virrata. Huuhtelun jälkeen istukkaventtiili suljetaan, ja näyteastia asetetaan näytopin alle. Venttiiliä avataan varovasti ja astia täytetään n.80–90% sen tilavuudesta. Näytteenoton jälkeen molemmat venttiilit kiinni, näyteastian kansi suljetaan tukevasti ja näytelappu kiinnitetään astiaan. Laboratorioon vietäessä näytekanisi tulee avata raolleen, ettei paine nouse liikaa astiassa kun se laitetaan uuniin, pois lukien rikki-vety-näytteet, jotka viedään heti analysoitaviksi.

3.1.3 Kaasunäytteenotto

Kaasunäytteenoton kierto on havainnollistettu kuvassa 7. Kaasuvirta tulee kaasuputkesta haarautuvaa linjaa pitkin näytteenottokaapille näyteventtiiliin taakse. Venttiilin jälkeen on kaasun paine- ja lämpötilamittarit, joista virtaus jatkuu 3-tieventtiilille. Venttiilillä saadaan ohjattua virtaus joko näytesylinterille ja soihtuun samaan aikaan, tai erikseen vain toiseen suuntaan. Virtaus kulkee 3-tieventtiilin alakautta näytesylinterin läpi ja yhdistyy paluukanavan kautta soihtulinjaan. Kaasunäytettä otettaessa tulee aina käyttää hengityssuojainta.



Kuva 7. Kaasunäytteenoton kierto & näytesylinteri: 1=sylinterin liittimet, 2=sylinterin poisto- ja tuloventtiili, 3=varoventtiili.

Kaasunäytettä otettaessa tulee ensiksi tarkistaa kaasunäytesylinterin liittimien ja varoventtiilin kunto, sekä varmistetaan että näytesylinterissä on sama merkintä kuin näytteenottopisteessä. Tarkistetaan myös mahdollinen näytteenottopaikan jäähdytys ja tuuletus. Näytteenotto aloitetaan varmistamalla linjojen paineettomuus, jotka tarvittaessa tyhjennetään soihtuun kunnes painemittarin lukema on nolla baaria. Näytesylinteri liite-

tään telineeseen siten, että varoventtiili on näytesylinterin yläpuolella. Varmistetaan näytesylinterin liitosten pitävyys jonka jälkeen huuhdellaan linjat ja sylinteri soihtuun. Huuhtelussa 3-tieventtiili käännetään vaakatasoon ja avataan soihtu- sekä näytelinjan venttiilit. Sylinteriä ja linjoja tulee huuhdella vähintään yksi minuutti, jolloin voidaan olla varmoja siitä, että vanhat kaasut ovat poistuneet järjestelmästä. Huuhtelun jälkeen sylinteri paineistetaan vähintään kaksi kertaa ja tyhjennetään välissä soihtuun. Mitä useampi paineistus, sen edustavampi näyte prosessista saadaan. Paineistuksen aikana soihtulinjan venttiili on suljettu, näytelinjan venttiili avattu ja 3-tieventtiilin nuoli osoittaa alaspäin, jolloin kaasu virtaa ainoastaan näytesylinterin kautta. Järjestelmä tyhjennetään sulkemalla näyteventtiili ja avaamalla soihtuventtiili. Viimeisen paineistuksen jälkeen ensimmäisenä suljetaan näytesylinterin poistopuolen venttiili, sitten tulopuolen venttiili, ja lopuksi näyteventtiili. Ennen näytesylinterin irrotusta liittimistä, linjoihin jäänyt paine täytyy päästää pois. Paineenpoisto tehdään kääntämällä 3-tieventtiili vaakatasoon, ja avaamalla soihtuventtiili. Kun painemittari näyttää nolla baaria, sylinteri voidaan irrottaa ja näytelappu kiinnitetään näytesylinteriin. Kaasunäytteet viedään laboratoriossa aina ilmastoituun kappiin, jolloin ehkäistään viallisen näytesylinterin aiheuttamat haitat, esimerkiksi kaasuvuodot. Kaasunäytteenoton tarkistuslista liitteessä 2.

3.1.4 Yleisimpiä virheitä näytteenotossa

- unohdetaan huuhdella linjat ja näytesylinterit
- likainen tai viallinen näyteastia
- liian vähän tai liikaa näytettä astiassa
- näyte otetaan väärään aikaan
- näytelaput sekoittuvat tai otetaan väärä näyte
- näyte viedään laboratoriossa väärään paikkaan
- näytehana unohtuu auki -unohdetaan jäähdyttää kuumaa näytettä
- unohdetaan paineenpoisto ennen sylinterin irrotusta.

3.2 Näytteenoton riskit ja niiltä suojautuminen

Näytteenoton riskejä ovat muun muassa palovammat, roiskeet, myrkylliset kaasut ja muut haitalliset aineet. Osa jalostamon näytteistä otetaan erittäin kuumista linjoista ja näytteen lämpötila voi ylittää jopa 300 °C, joka voi aiheuttaa vakavat palovammat jos näyte otetaan huolimattomasti. Palovammoilta voi suojautua koko kehon peittävällä suojavaatetuksella sekä kuumalta suojaavilla käsineillä (taulukko 2). Lisäksi kuumien linjojen tuotteiden seassa voi olla kevyitä jakeita, joiden itsesyttymislämpötila on ylittynyt. Tällöin vaarana on tulipalo, jollei näytettä jäähdytetä itsesyttymislämpötilan alapuolelle. Kun otetaan näytettä linjasta, joka sisältää terveydelle haitallisia tai myrkyllisiä aineita, tai näytteenotossa on vaara roiskeille, tulee suojautua kemikaaleilta suojaavilla käsineillä sekä kasvot suojaavalla visiirillä. Tällaisia aineita ovat esimerkiksi erittäin emäksiset tai happamat aineet, jotka ovat syövyttäviä ja aiheuttavat vakavia palovammoja joutuessaan kosketuksiin ihon kanssa. Jalostamolla esiintyviä myrkyllisiä tai haitallisia aineita ovat esimerkiksi bentseeni, joka on tunnettu karsinogeeni eli syöväälle altistava aine. Myrkyllisiltä kaasuilta suojaudutaan käyttämällä hengityssuojainta. Toimenpiteen vaativuuden mukaan käytössä on joko puolinaamari tai kokonaamari. Kuvassa 8 on esitetty prosessialueella käytettävät pakolliset vähimmäissuojaimet.



Kuva 8. Vähimmäissuojaimet Nesteen jalostamon prosessialueella (Neste HSE 2012).

Taulukko 2. Henkilökohtaiset suojaimet.

Suojain	Standardi vaatimus
Suojakypärä	SFS-EN 397 tai SFS-EN 12492
Silmäsuojaimet tai työtehtävän vaatiessa kasvoja suojaava visiiri	SFS-EN 166 ja mekaaninen lujuus F
Suoja vaatetus	SFS-EN-ISO 13688 suojavaatteiden yleiset vaatimukset SFS-EN-ISO 11612 tulelta ja kuumuu- delta suojaava vaatetus SFS-EN-ISO 20471 luokan 2 näkyvä varoitustaatus SFS-EN 1149-5 antistaattisuus
Turvajalkineet	SFS-EN-ISO 20345, S3-luokka
Kuulonsuojaimet	SFS-EN 352
Suojakäsineet	Työtehtävän vaatimusten mukaisesti. Näytteenotoissa tarvittaessa kemikaal- leilta suojaavat käsineet.
Monikaasumittari	Happi, hiilivety, hiilimonoksidi & rikki- vety mittaukset.
Hengityssuojain	Kokonaamari tai puolinaamari.

4 NÄYTTEENOTTO JA VALMISTELUT

Näytteenoton valmistelut tuli suorittaa huolellisesti ja tarkasti, jotta tasenäytteenotto sujuisi ongelmitta, ja kaikki analyysisuunnitelman näytteet saataisiin analysoitua laboratorioissa. Kun valmistelut oli tehty, sovittiin tasenäytteenoton päivämäärä ja aikataulu esi-
miesten kanssa. Näytteenoton aikana vastasin näytteenoton koordinoinnista ja näytteiden kuljetuksesta laboratorioon analysoitaviksi.

4.1 Valmistelut

Näytteenoton valmisteluihin kuului analyysisuunnitelmaan kuuluvien näytteenottopaikkojen valokuvaus ja PI-kaavioiden merkitseminen, toimivuuden tarkastus, sekä näytepaikkojen puutteiden tai parannusehdotusten kirjaaminen ylös. Lisäksi prosessialueelle piti rakentaa koeajoa varten uusia näytepaikkoja, joille piti määritellä soveltuvat paikat PI-kuvia ja prosessialuetta tutkimalla.

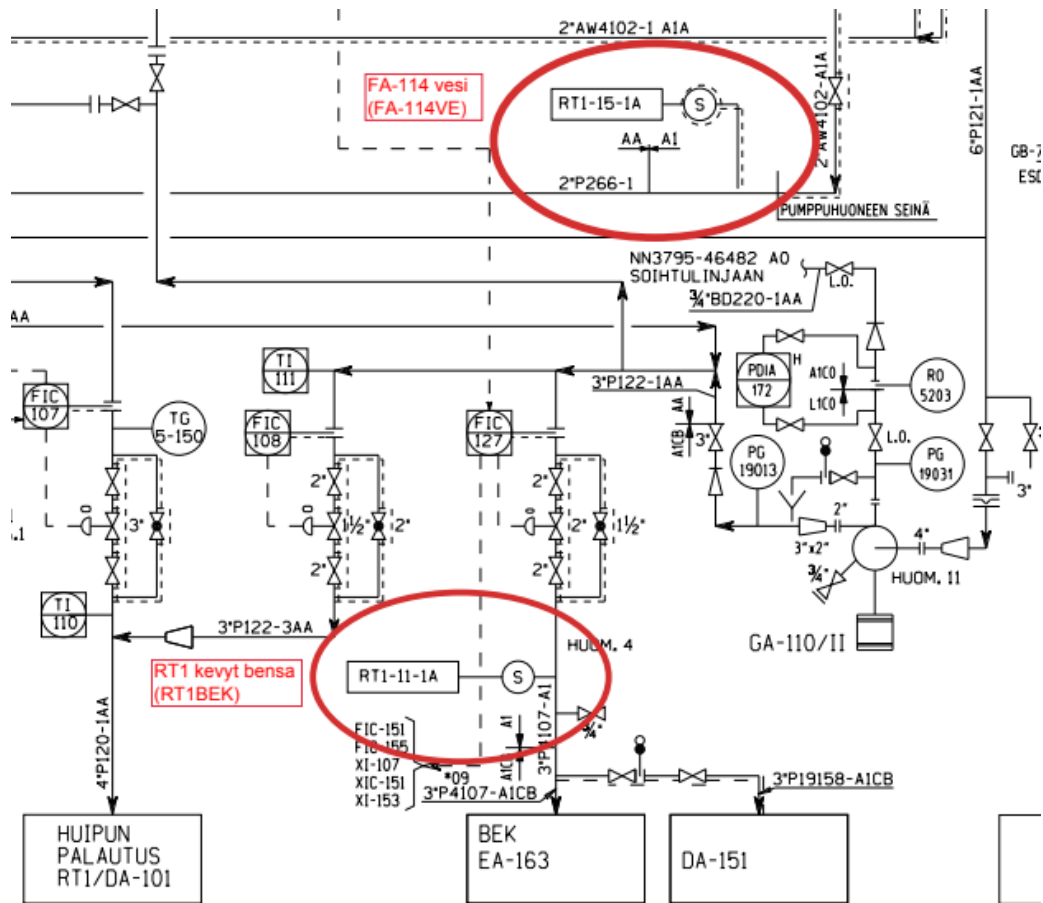
4.1.1 Valokuvaus ja PI-kaavioiden merkitseminen

Koeajoa varten määritettyjä näytteenottopaikkoja oli yhteensä 49, jotka sijaitsevat eri puolilla jalostamo. PI-kaavioita tutkimalla ja putkistoja seuraamalla piti etsiä näytepaikkojen sijainnit prosessialueella. Jokainen näytepaikka tuli valokuvata (kuva 9) erikseen ja arkistoida kuvat Driveen pyrolyysikoeajoa varten tehtyyn kansioon.



Kuva 9. Valokuvia näytteenottopaikoista.

PI-kaavioiden merkitsemisen aikana tuli tarkistaa, että näytepaikat sijaitsevat prosessialueella samalla paikalla ja samassa linjassa, kuin PI-kaavioissa. Esimerkkinä kuvassa 10 näkyvässä PI-kaaviossa raakaöljyntislauskolonnin kevyen bensiinin näytepaikka (RT1BEK), on merkitty sijaitsevan FIC-127 virtauksensäätimen jälkeen, jolloin prosessialueella näytepaikan tulisi sijaita samalla paikalla. Jos näytepaikka ei sijaitse PI-kaavion osoittamassa sijainnissa, kaaviota tulee muokata, jotta se vastaa prosessialueella näytepaikan sijaintia.



Kuva 10. Merkityt näytteenottopaikat PI-kaaviossa.

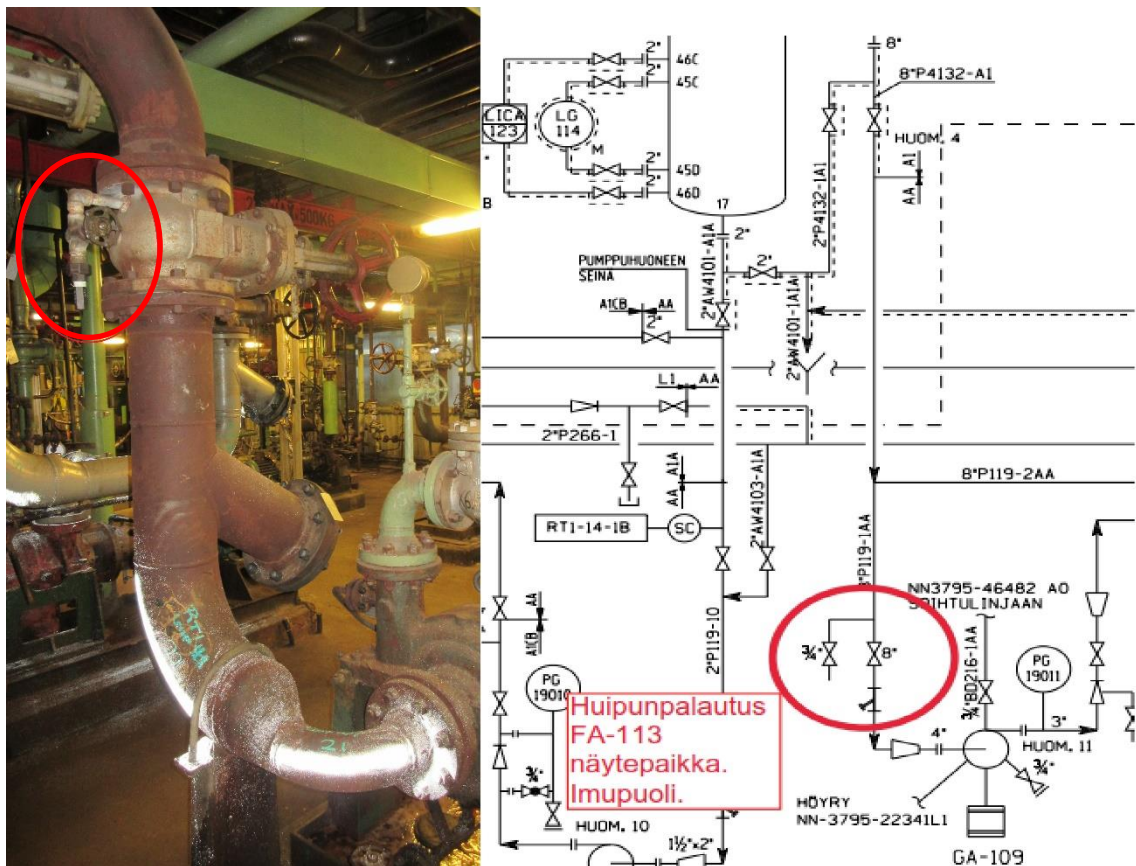
Näytteenottopaikat tuli merkitä kaavioihin selkeästi ja kirjoittaa mistä näytteestä on kyse, sillä pelkkä näytepaikan positio (RT1-11-1A) ei kerro oikeastaan mitään asiaan perehtymättömille. Merkityt PI-kaaviot arkistoitiin Driveen pyrolyysikoeajon kansioon, josta ne ovat helposti saatavilla kaikille koeajoon liittyville henkilöille.

4.1.2 Näytteenottopaikkojen tarkastus

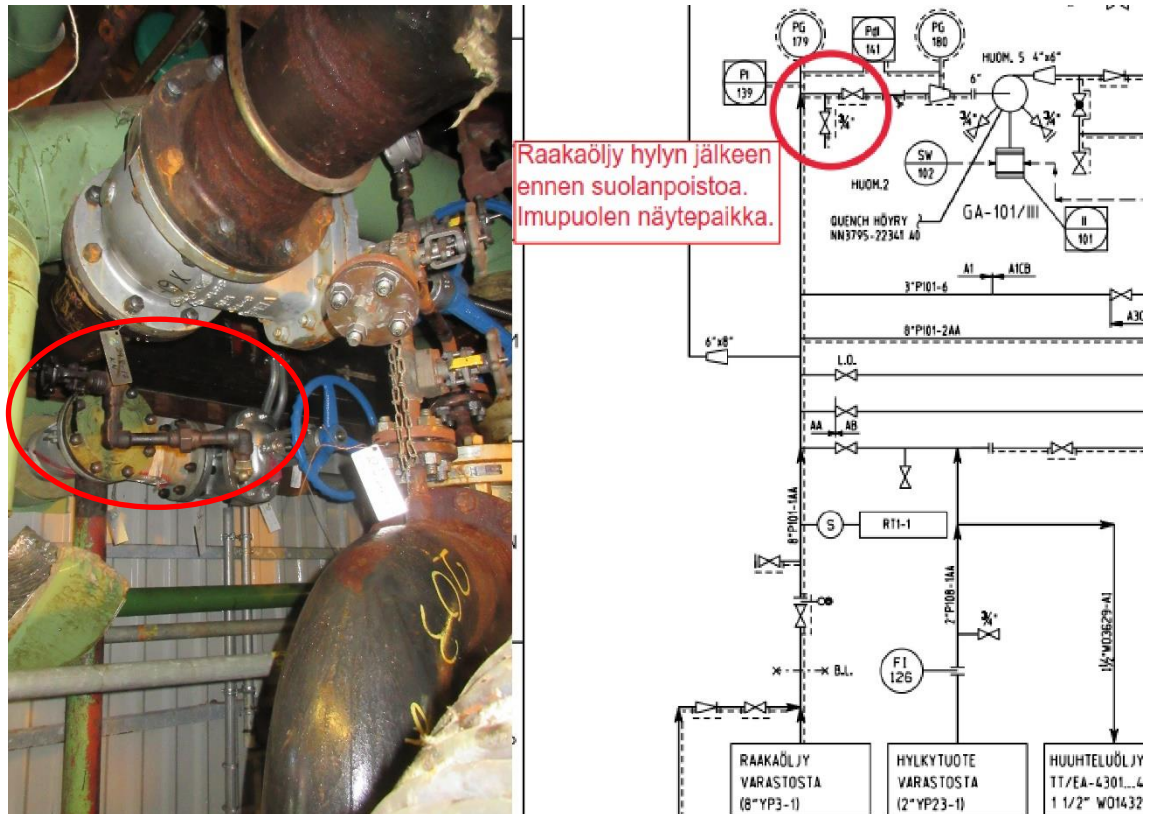
Jokaisen näytteenottopaikan toimivuus tuli tarkastaa. Tarkastuksessa tuli selvittää näytelinjojen toimivuus, eli saako näytepaikasta kyseistä näytettä otettua, vai onko linja tukossa tai muuten epäkuntoinen. Tarkistusten aikana kirjattiin ylös huomiot näytepaikkojen puutteista (Liite 3.) ja mahdollisista parannusehdotuksista.

4.1.3 Uudet näytteenottopaikat.

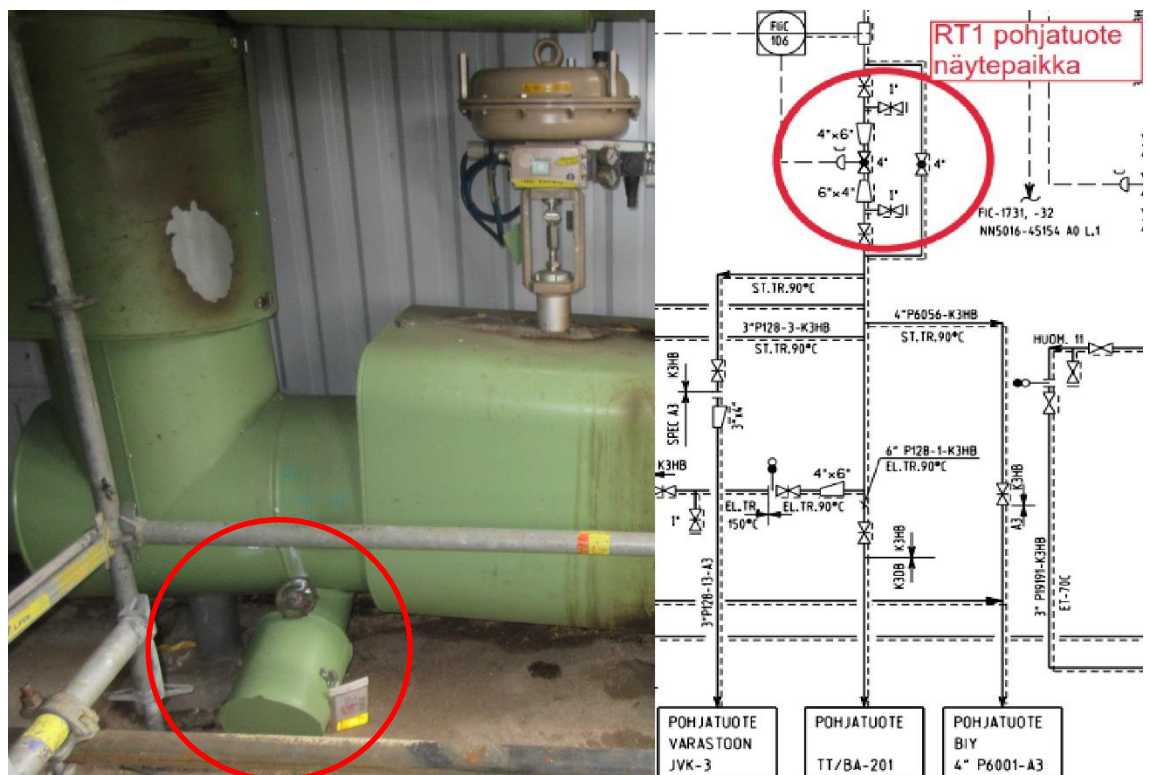
Koeajoa varten tuli rakentaa uusia näytteenottopaikkoja, joita ei vielä ennestään jalostamolla ollut. Uusia näytepaikkoja oli yhteensä kolme, joita varten piti suunnitella näytepaikan sijainti, eli mistä näytteen saa otettua edustavasti ja ennen kaikkea turvallisesti. PI-kaavioita tutkimalla sai käsityksen siitä, mihin näytepaikkoja olisi mahdollista rakentaa. Tein näistä kolmesta uudesta näytepaikasta ehdotukset esimiehille, jotka hyväksyivät ehdottamieni näytepaikkojen sijainnit. Ehdotuksiin (kuvat 11-13) olin lisännyt merkityt PI-kaaviot ja valokuvat kaavioita vastaavista sijainneista prosessissa.



Kuva 11. FA-113 huipunpalautus.



Kuva 12. Raakaöljy hyllyn jälkeen ennen suolanpoistoa.



Kuva 13. Raakaöljyntislauskolonnin pohjatuote.

Nykyisten Nesteen vaatimusten mukaisesti jokaisessa näytteenottopaikassa on oltava kaksi venttiiliä näytelinjassa ja viemäröinti. Näytteen jäähdytys on tarpeen, jos näyte on erityisen kuumaa, tai näytteen seassa on kevyitä jakeita, joiden itsesyttymislämpötila on ylittynyt tai se on siinä rajalla. Näytepaikan tuuletus on tarpeen, jos näyte sisältää suuria määriä myrkyllisiä aineita, kuten rikkivetyä, ja sitä voi joutua hengitysteihin näytteenoton yhteydessä. Tuuletus ei ollut tarpeellinen näissä näytepaikoissa.



Kuva 14. FA-113 huipunpalautuksen valmis näytteenottopaikka.

FA-113, eli raakaöljykolonnin ylimenosäiliön huipunpalautuksen näytteenottopaikkaan (kuva 14) rakennettiin näytejäähdytin, koska näyte on noin 80 °C:sta bensiiniä, jonka kevyet jakeet voivat syttyä näytettä otettaessa. Näytejäähdytimeen saadaan kytkettyä vesiletku, jolla jäähdyttimen sisällä kulkevaa näytekierukkaa jäähdytetään itsesyttymislämpötilan alapuolelle. Lisäksi näytelinjassa on kolme venttiiliä ja näytepaikalle rakennettiin viemäröinti.



Kuva 15. Raakaöljyn hyllyn jälkeen ennen suolanpoistoa valmis näytteenottopaikka.

Raakaöljyn hyllyn jälkeen otettavaa näytettä varten rakennettiin raakaöljyn syöttöpumpun imulinjaan kahdella venttiilillä varustettu näytelinja (kuva 15), alusta näyteastialle ja viemäröinti näytelinjan huuhtelua varten. Näytejäähdytintä ei ollut tarpeellista rakentaa, sillä imulinjassa virtaavan raakaöljyn lämpötila on vain noin 24 °C.

Raakaöljyn tislaukskolonnin pohjatuotteen näytteenottopaikkaa (kuva 13) ei saatu rakennettua tasenäytteenottoa varten, koska pohjatuote on 360 °C:sta ja virtaus on noin 70 t/h, joka aiheuttaa vaikeuksia turvallisen näytteenottopaikan rakentamiselle. Lisäksi pohjatuote on erittäin raskasta, joten tavallisia näytejäähdyttimiä ei voida käyttää, koska pohjatuote voi helposti jähmettyä näytelinjaan. Tämä näyte on erittäin tärkeä varsinaista pyrolyysikoeajoa varten, sillä suuri osa natriumista ja muista raskaista epäpuhtauksista kulkeutuu tislaukskolonnin pohjalle, ja ilman tätä näytettä ei saada laskettua luotettavaa massatasetta tislaukskolonnin tulon ja lähtöjen välille.

4.2 Taseenäytteenotto

Taseenäytteenotto suoritettiin 18.6.2019 klo. 12:00. Taseenäytteenotossa on tärkeää, että kaikki näytteet otetaan samalla aikavälillä, jolloin saadaan todellinen kuva prosessin toiminnasta sillä hetkellä. Yksikin väärä näyte, näytteen puuttuminen tai väärään aikaan otettu näyte saattaa pilata koko taseen, ja näin ollen aiheuttaa suuren määrän ylimääräistä työtä.

Näytteenottoa varten esimieheni oli tehnyt näytepyynnöt laboratorioon analyysisuunnitelman mukaisesti, ja itse koordinoin näytteiden hakua prosessialueella. Olin tulostanut näytelaput ja tarkastanut, että analyysisuunnitelmaan on lisätty jokainen tarvittava näyte. Vuoro-operaattorit suorittivat näytteidenoton ohjeideni mukaisesti, sillä yksin on mahdollista suorittaa edustavaa taseenäytteenottoa näytteiden suuresta lukumäärästä johtuen. Valvoin operaattorien toimintaa näytteidenoton aikana, ja varmistin että jokaista näytettä on otettu oikea määrä, oikeaan astiaan ja näyte näyttää päällisin puolin edustavalta. Näytteenoton jälkeen näytteet tuli viedä laboratorioon näytelapuissa ilmoitetuille paikoilleen analysoitaviksi. Näytteet olivat tärkeää saada laboratorioon ajoissa, jotta laboratorion päivävuoro ehti analysoimaan kaasunäytteet vielä saman päivän aikana. Laboratorion yövuoro ei olisi kaasunäytteitä ehtinyt analysoimaan, joten näytteet olisivat odottaneet analysointia seuraavalle päivälle, jolloin niistä ei olisi saatu mahdollisimman tarkkoja tuloksia. Laboratorion analyysien tulokset lisättiin OILI:n, joka on Nesteen laboratorion tietokanta, jonka kautta pääsee tutkimaan näytteistä tehtyjä analyyskejä.

Näytteidenotto sujui hyvin ja jokainen näyte tuli otettua. Pieniä ongelmia ilmeni, kun osassa näytelapuista oli merkitty väärä näyteastia kyseiselle näytteelle. Nämä kuitenkin huomattiin ajoissa, ja näytteet saatiin otettua oikeanlaisiin astioihin.

5 ANALYYSIT JA EPÄPUHTAUKSIEN JAKAUTUMINEN ERI JAKEISIIN

Opinnäytetyön yhtenä tavoitteena oli selvittää kuinka tarkasti pystytään seuraamaan yksittäisien aineiden kulkua prosessissa. Tässä työssä päätettiin seurata natriumin jakautumista raakaöljyntislauskolonnissa. Natrium on yksi raakaöljyssä esiintyvistä suoloista, jotka poistetaan raakaöljystä suolanpoistimilla ennen tislauskolonniin syöttöä. Yleisimmät suolat raakaöljyn seassa ovat natrium- (NaCl), magnesium- (MgCl) ja kalsiumklorideja (CaCl), joista natriumia on eniten. Jos suolojen määrää ei vähennetä raakaöljyn seasta, jalostusprosessien suuret lämpötilat voivat aiheuttaa hydrolyysia, joka mahdollistaa suolahapon (HCl) syntymisen prosessissa. Suolahappo aiheuttaa korroosiota jalostamon laitteissa ja ylimääräiset suolat tukkeuttavat putkilinjoja, lämmönvaihtimia sekä uunien tuubeja. Lisäksi suolat voivat aiheuttaa tiettyjen jalostamolla käytettävien katalyyttien deaktivoitumista. (Pereira ym. 2015.) Koeajon aikana jätemuovista tuotettua pyrolyysiöljyä sekoitetaan raakaöljyn syöttöön n. 10 % kokonaissyötön määrästä. Esimerkiksi kun normaalitilanteessa raakaöljyn syöttö on 160 t/h, niin koeajon aikana kokonaissyötön pyrolyysiöljyn osuus on 16t/h, ja loput 144 t/h on raakaöljyä. Koeajon aikana otettuja näyteanalyyskejä voidaan verrata tasenäytteenoton analyysihin, ja näin havaitaan mahdolliset pyrolyysiöljyn aiheuttamat muutokset prosessissa. (Neste Oyj 2019.)

5.1 Massataseen laskeminen

Laboratorion tekemät analyysit tuli koota taulukkoon, ja niistä valita tämän opinnäytetyön kannalta katsoen tärkeät tulokset. Näistä tuloksista tärkeimmät olivat ne näytteet, joista analysoitiin natriumia. Näiden tulosten lisäksi tarvitaan tieto raakaöljyn tislauskolonnin pohjatuotteen (RT1ÖP) natriumpitoisuudesta, mutta näytteenottopaikan hankaluuden vuoksi sitä ei ehditty rakentamaan tasenäytteenottoon mennessä. Laboratorion tietokannasta löytyy vanhoja analyyskejä pohjatuotteen laadusta, joita tutkimalla selvisi, että pohjatuotteen natriumpitoisuus vaihtelee 6,7–18 mg/kg välillä eri päivämäärinä haetuissa näytteissä. Tästä saadaan hieman suuntaa antava arvo siitä, mitä pohjatuotteen natriumpitoisuus olisi ollut näytteenoton aikana. Tislauskolonnin petrolista (RT1PE) otettiin näyte ja se vietiin laboratorioon analysoitavaksi, mutta näytepyyntö mitätöitiin eikä sen natriumpitoisuudesta saatu tuloksia. Petrolin analyysien puuttuminen ei vaikuta suuresti

massataseen tarkkuuteen, sillä se on melko kevyt jae eikä sinne päädy suurta osaa raakaöljyn seassa olevasta natriumista.

Taulukko 3. Natriumpitoisuudet

Näytteenottopaikka	Analyysi	
	Natrium wt-%	Natrium mg/kg
RT1S	0,0006057	6,057
RT1RÖJSP	0,0000263	0,263
RT1KAR	0,0000051	0,051
RT1KA	0,00000016	0,016
RT1KAK	0,0000006	0,006
RT1BER	0,0000007	0,007
RT1BEK	0,000001	0,01
RT1ÖP	0,001119	11,19

Taulukossa 3 on listattu ne näytteet, joista analysoitiin natriumia. Taulukosta nähdään jokaisesta näytepaikasta otettujen näytteiden natriumpitoisuudet (wt-%), jotka ovat muutettu viereiseen sarakkeeseen mg/kg muotoon massataseen laskemista varten. Oikean puoleisesta sarakkeesta nähdään, että esimerkiksi raakaöljyn tislauskolonnin syöttöaineessa (RT1S), on 6,057 milligrammaa natriumia per yksi kilogramma syöttöainetta. Tislauskolonnin pohjatuotteen (RT1ÖP) natriumpitoisuus on arvioitu vanhojen analyysien perusteella.

Taulukko 4. Tislauskolonnin massavirrat.

Näytteenottopaikka	Massavirta (ṁ) kg/h
RT1S	160000
RT1RÖJSP	160000
RT1KAR	10200
RT1KA	22700
RT1KAK	23000
RT1BER	7000
RT1BEK	21100
RT1ÖP	71600

Massataseen laskemista varten tarvitaan tiedot näytteenottopaikkojen massavirroista (taulukko 4). Tislauskolonnin natriummassatasetta laskiessa taas tarvitaan tieto pelkän natriumin massavirrasta näytepaikkojen linjoissa, nämä saadaan kertomalla näytteenottopaikkojen massavirta ja natriumpitoisuus keskenään.

$$\dot{m}_{\text{Natrium}} = \text{Massavirta} \times \text{Natriumpitoisuus}$$

$$\dot{m}_{\text{Natrium}} = \frac{kg}{h} \times \frac{mg}{kg}$$

$$\dot{m}_{\text{Natrium}} = \frac{mg}{h}$$

Taulukko 5. Natriummassatase.

Näytteenottopaikka	Natriummassavirta mg/h
RT1S	969120
RT1RÖJSP	42080
RT1KAR	520,2
RT1KA	363,2
RT1KAK	138
RT1BER	49
RT1BEK	211
RT1ÖP	801204

Raakaöljyn syötön natriummassavirtaa (RT1S) ei tarvitse huomioida massatasetta las-
kiessa, sillä syöttö tislauskolonnille kulkee suolanpoistimen (RT1RÖJSP) kautta ja tä-
män näytteenottopaikan tulos on se määrä natriumia, joka kolonniin syötetään. Tauluk-
koa 5 tutkimalla selviää heti, ettei massatase ole onnistunut. Kolonniin syötetään natri-
umia 42080 mg/h, joten ei pitäisi olla mahdollista, että kolonnin pohjalinjasta (RT1ÖP)
poistuu 801204 mg/h natriumia.

PI-kaavioita tutkimalla selvisi, että raakaöljyn syöttölinjaan lisätään lipeää ennen kolon-
nin sisääntuloa, joka on syy siihen, miksi kolonnin pohjalinjassa virtaa lähes 20-kertainen
määrä natriumia, verrattuna suolanpoistimen jälkeiseen natriumin määrään. Syöttölin-
jaan lisättävä lipeä on veden ja natriumhydroksidin (NaOH) sekoitus, jossa natriumhyd-
roksidin pitoisuus on 4,9 %. Raakaöljyn sekaan syötettävällä lipeällä säädetään öljyn pH-
arvoa. Lipeä neutraloi raakaöljyn happamia aineita, eli suurentaa öljyn pH-arvoa. Ilman
lipeän lisäystä raakaöljyn happamat aineet voivat aiheuttaa korroosiota yksikön laitteille.

Valvomon seurantataulusta selviää, että lipeän massavirta on 27 kg/h, ja kun tiedetään
lipeän natriumhydroksidipitoisuus, pystytään laskemaan lipeän natriummassavirta.

Ensiksi tulee selvittää, kuinka suuri osa natriumhydroksidista on pelkkää natriumia. Nat-
riumhydroksidin moolimassa on 39,997 g/mol ja natriumin moolimassa on 22,989 g/mol.
Näillä tiedoilla pystymme laskemaan natriumin massaprosentin natriumhydroksidissa.

$$m_{Na}(\%) = \frac{M_{Na}}{M_{NaOH}} = \frac{22,989 \frac{g}{mol}}{39,997 \frac{g}{mol}} \times 100 \% = 57,48 \%$$

Natriumhydroksidin osuus lipeästä on 4,9 %. Eli yhdessä kilogrammassa lipeää on 49000 milligrammaa natriumhydroksidia. Kertomalla natriumhydroksidin massa natriumin massaprosentin kanssa, saadaan selville natriumin massaosuus yhdessä kilogrammassa lipeää.

$$\frac{m_{Na}}{m_{Lipeä}} = \frac{m_{NaOH} \times m_{Na}(\%)}{m_{Lipeä}} = \frac{49000 \text{ mg} \times \frac{57,48}{100} \%}{1 \text{ kg}} = 28165,2 \text{ mg/kg}$$

Kertomalla natriumin massaosuus lipeän massavirran kanssa, saadaan laskettua lipeän natriummassavirta.

$$\dot{m}_{Na} = m_{Na} \times \dot{m}_{Lipeä} = 28165,2 \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \times 27 \frac{\text{kg}}{\text{h}} = 760460,4 \text{ mg/h}$$

5.2 Kolonnin natriummassatase

Taulukossa 6 on merkitty sinisellä pohjalla tislaukolonnille tuleva natrium, ja vihreällä pohjalla sieltä lähtevä natriumin määrä. Alimmalla rivillä on laskettuna massatase, joka saadaan vähentämällä lähtevän natriumin määrä kolonnille tulevasta määrästä.

Taulukko 6. Natriumin massatase tislaukolonnin tulon ja lähdön välillä.

Näyte	Natrium	Massavirta	Natriummassavirta
RT1S	6,057 mg/kg	160000 kg/h	969120 mg/h
RT1RÖJSP	0,263 mg/kg	160000 kg/h	42080 mg/h
LIPEÄ	28165,2 mg/kg	27 kg/h	760460,4 mg/h
RT1BEK	0,01 mg/kg	21100 kg/h	211 mg/h
RT1BER	0,007 mg/kg	7000 kg/h	49 mg/h
RT1KAK	0,006 mg/kg	23000 kg/h	138 mg/h
RT1KA	0,016 mg/kg	22700 kg/h	363,2 mg/h
RT1KAR	0,051 mg/kg	10100 kg/h	515,1 mg/h
RT1ÖP	11,19 mg/kg	71600 kg/h	801204 mg/h
	Kolonnille tuleva natrium		802540,4 mg/h
	Kolonnilta lähtevä natrium		802480,3 mg/h
		Massatase	<u>60,1 mg/h</u>

Massataseen tulos 60,1 mg/h on se määrä natriumia, jonka kulkua prosessissa emme pysty seuraamaan näiden analyysien perusteella. Mitä lähempänä massataseen tulos on nollaa, sen tarkemmin pystytään seuraamaan halutun aineen kulkua. Tämän tase-näytteenoton tulos on erittäin tarkka, sillä jäljelle jäävä 60,1 mg/h on vain 0,0075 % kolonnille tulevan natriumin kokonaismäärästä. Jos tislaukskolonnin petrolin näyte olisi analysoitu, se pienentäisi massatasetta entisestään ja tulos olisi tarkempi.

6 YHTEENVETO JA POHDINTA

6.1 Yhteenveto

Työssä esiteltiin pyrolyysiöljyn valmistusprosessi aina jätemuovin murskauksesta valmiiksi lopputuotteeksi asti, ja kerrottiin muovinkierrätyksen nykytilanteesta maailmassa. Opinnäytetyössä syvennettiin siihen, mitkä ovat edustavan näytteenoton edellytykset, sekä miten eri näytteiden edustavuus varmistetaan koeajon näytteidenoton aikana ja kuinka ne otetaan turvallisesti.

Opinnäytetyön tavoitteena oli tehdä kattavat esivalmistelut pyrolyysikoeajoa varten, joilla mahdollistetaan edustava näytteenotto koeajon aikana. Lisäksi tasenäyttöönoton analyysistä tuli selvittää kuinka tarkasti pystymme seuraamaan yksittäisten aineiden kulkua prosessissa. Työ piti sisällään näytteenottopaikkojen toimivuuden tarkastuksen, valokuvien ja PI-kaavioiden merkitsemisen ja dokumentoinnin, uusien näytteenottopaikkojen määrittämisen, tasenäytteenoton ja analyysien tutkimisen. Alkuperäinen opinnäytetyön toimeksianto piti sisällään myös pyrolyysikoeajon näytteenottosuunnitelman aikatauluksen ja näytteidenhaun koordinoinnin, mutta pyrolyysiöljyn saatavuusongelmien vuoksi emme ehtineet suorittaa koeajoa alkuperäisen aikataulun mukaan.

6.2 Pohdinta

Koeajon valmistelut sujuivat hyvin. Kaikki näytteenottopaikat olivat kunnossa tasenäytteenottoa varten, pois lukien uudet näytteenottopaikat jotka eivät ehtineet valmistua näytteenottoon mennessä. Tasenäytteenoton aikana otetut näytteet olivat edustavia, ja niistä saatiin tarvittavat analyysit tehtyä. Analyysien avulla pystyttiin seuraamaan tarkasti natriumin jakautumista tislauskolonnissa, vaikkakin raakaöljyn tislauskolonnin pohjatuotteen natriumpitoisuus piti arvioida vanhojen tulosten perusteella näytteenottopaikan puuttumisen takia. Tässä työssä keskityttiin vain yhteen raakaöljyssä esiintyvään epäpuhtauteen eli natriumiin. Näytteistä tehtäviä analyysejä muuttamalla, pystytään seuraamaan minkä tahansa epäpuhtauden kulkua jalostamon prosessiyksiköissä, ja laskemaan niille luotettavat massataseet. Toimeksianto oli mielenkiintoinen ja opin sen aikana paljon uutta öljynjalostuksesta ja prosessin toiminnasta, sekä opinnäytetyön aihe vastasi hyvin koulutustani.

Itse näen pyrolyysiprosessin hyvänä muovijätteen kierrätysmenetelmänä, koska hyötynä on sellaisen muovijätteen kierrätys, jota ei muilla menetelmillä pystytä kannattavasti hyödyntämään. Pyrolyysiprosessissa syntyvät kaikki kolme päätuotetta pystytään hyödyntämään, eikä hukkaan mene juurikaan mitään. Pyrolyysillä pystytään vähentämään kaatopaikoille ja ennen kaikkea meriin päätyvän muovijätteen määrää, joka on erittäin suuri ympäristöongelma. Pyrolyysitekniikan kehittyessä voisimme pystyä ratkaisemaan maailman muovijäteongelmat ja samalla vähentämään raakaöljyn kulutusta polttoaineiden ja muiden jalostamotuotteiden valmistuksessa.

6.2.1 Korjattavia asioita koeajoa varten

Koeajoa varten olisi ensisijaisen tärkeää saada tislauskolonnin pohjatuotteen näytteenottopaikka rakennettua, sillä sinne kulkeutuu suurin osa raskaista epäpuhtauksista, joita raakaöljyssä esiintyy. Tislauskolonnin petroli olisi myös hyvä analysoida, jotta saadaan mahdollisimman tarkka massatase laskettua. Näytelaput tulisi tarkastaa huolellisesti ennen koeajoa, ettei lapuissa ole merkintöjä vääristä näyteastioista tai näytemääristä, esimerkiksi tase näytteenotossa osaan näytelapuista oli merkitty näyteastiaksi peltipullo, jollaisia meillä ei Naantalin jalostamolla ole käytössä ja jakotislauksen kevyen bensiinin näytelappuun oli merkitty astiaksi lasipullo, vaikka näytepaikka on rakennettu näytesylinteriä varten.

LÄHTEET

- AZO Cleantech. 2013. What is pyrolysis? [Verkkoartikkeli]. [Viitattu 31.1.2019]. <https://www.azo-cleantech.com/article.aspx?ArticleID=336>
- Beston Group Pyrolysis Plant 2016: Waste Plastic to Oil Machine for Sale – Beston Group [video]. Youtube-videopalvelu, julkaistu 4.7.2016. [Viitattu 7.2.2019]. Saatavissa: <https://www.youtube.com/watch?v=nf7yt7TLAtc>
- Buekens, A. 2006. Introduction to feedstock recycling of plastics. In J. Scheirs & W. Kaminsky (Eds.) Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting waste plastics into diesel and other fuels. John Wiley & Sons Ltd, UK. s. 3-41 [viitattu 22.1.2019]. Saatavissa: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0470021543>
- Coloria. Ei pvm. Hiilimusta, Kaasumusta, Nokimusta [verkkoartikkeli]. [Viitattu 15.8.2019]. <https://www.coloria.net/varit/hiilimusta.htm>
- Earth day network 2019. Fact sheet: plastics in the ocean [verkkoartikkeli]. [Viitattu 29.1.2019]. <https://www.earthday.org/2018/04/05/fact-sheet-plastics-in-the-ocean/>
- Gore plastics and carbouys. Ei pvm. The process [valokuva]. [Viitattu 31.1.2019]. Haettu osoitteesta: <http://www.gorepyrolysis.com/what-is-pyrolysis/>
- Granö, U-P. Ei pvm. Lämmön avulla jalostaminen [verkkoartikkeli]. [Viitattu 15.8.2019]. https://ciweb.chydenius.fi/project_files/HighBio%20projekti%20INFO/INFO%20High-Bio%20F27.pdf
- Jung, C.G & Fontana, A. 2006. Introduction to feedstock recycling of plastics. In J. Scheirs & W. Kaminsky (Eds.) Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting waste plastics into diesel and other fuels. John Wiley & Sons Ltd, UK. s. 252 [viitattu 13.3.2019]. Saatavissa: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0470021543>
- Kilpilahti. Ei pvm. Turvasoihdut [verkkoartikkeli]. [Viitattu 15.8.2019]. <https://www.kilpilahti.fi/turvallisuuden-varmistaminen/turvasoihdut/>
- Neste Oyj. Ei pvm. Juuremme [verkkoartikkeli]. [Viitattu 9.1.2019]. <https://www.neste.com/fi/konserni/tietoa-meist%C3%A4/juuremme>
- Neste Oyj. 2018. Vähimmäissuojainvaatimukset [taulukko]. [Viitattu 11.2.2019].
- Neste Oyj. 2019. [Sisäinen tiedoksianto]. [Viitattu 25.9.2019].
- OMV Group. 2018. OMV transforms plastic into crude oil [verkkoartikkeli]. [Viitattu 30.2.2019]. <https://www.omv.com/en/news/omv-transforms-plastic-waste-into-crude-oil>
- OMV Group. 2018. Pyrolysis oil [valokuva]. [Viitattu 30.1.2019]. Haettu osoitteesta: <https://www.plasticsnewseurope.com/article/20180921/PNE/180929981/omv-closing-the-plastic-loop-with-reoil-technology>
- Opetushallitus. Ei pvm. Laboratorioanalyysit [verkkoartikkeli]. [Viitattu 15.8.2019] http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_1_johdanto.html
- Pereira, J.; Velasquez, I.; Blanco, R.; Sanchez, M.; Pernalet, C. & Canelón, C. 2015. Crude oil desalting process [verkkoartikkeli]. [Viitattu 25.9.2019]. <https://www.intechopen.com/books/advances-in-petrochemicals/crude-oil-desalting-process>
- Prosessiteknikka. Ei pvm. Öljynjalostus [verkkoartikkeli]. [Viitattu 15.8.2019]. <http://prosessiteknikka.kpedu.fi/doc-html/oljynjal.html>

Pyrovalue B.V. Ei pvm. Pyrolysis process [valokuva]. [Viitattu 30.1.2019]. Haettu osoitteesta: <http://www.pyrovalue.com/pyrolysis.html>

Riggio, G. 2017. What is a hydrocarbon chain? [verkkoartikkeli]. [Viitattu 15.8.2019]. <https://scien-cing.com/hydrocarbon-chain-15056.html>

Ritchie, H. & Roser, M. 2018. Our world in data. Plastic pollution [verkkoartikkeli]. [Viitattu 22.1.2019]. <https://ourworldindata.org/plastic-pollution>

Ritchie, H. & Roser, M. 2018. Our world in data. Global plastic waste by disposal [taulukko]. [Viitattu 22.1.2019]. Haettu osoitteesta: <https://ourworldindata.org/plastic-pollution>

Scheirs, J. 2006. Introduction to feedstock recycling of plastics. In J. Scheirs & W. Kaminsky (Eds.) Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting waste plastics into diesel and other fuels. John Wiley & Sons Ltd, UK. s. 386 [viitattu 22.1.2019]. Saatavissa: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0470021543>

Scheirs, J. & Kaminsky, W. 2006. . Introduction to feedstock recycling of plastics. In J. Scheirs & W. Kaminsky (Eds.) Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: Converting waste plastics into diesel and other fuels. John Wiley & Sons Ltd, UK. s. xxv-xxvi [viitattu 22.1.2019]. Saatavissa: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0470021543>

Vihreät. Ei pvm. Mikromuovi, iso ongelma [verkkoartikkeli]. [Viitattu 15.8.2019]. <https://www.vihreat.fi/mikromuovi>

Wright, M.; Kirk, A.; Molloy, M. & Mills, E. 2018. The stark truth about how long your plastic footprint will last on the planet [verkkoartikkeli]. [Viitattu 28.1.2019]. Saatavissa: <https://www.telegraph.co.uk/news/2018/01/10/stark-truth-long-plastic-footprint-will-last-planet/>

Liite 1: Nestemäisen näytteenoton tarkistuslista

NESTE	Nestenäytteenoton tarkistuslista
1. Tarvittavat henkilökohtaiset suojaimet	<input checked="" type="checkbox"/>
2. Näyteastian puhtaus ja kunto	<input type="checkbox"/>
3. Näytepisteen viemäröinti ja mahdollinen tuuletus tarkistettu	<input type="checkbox"/>
4. Kuumen näytteen jäähdytys tarkistettu	<input type="checkbox"/>
5. Näytepillin puhdistus ulkopuolelta	<input type="checkbox"/>
6. Näytelinjan huuhtelu viemäriin	<input type="checkbox"/>
7. Näytteenotto astiaan, 80-90 % astian tilavuudesta	<input type="checkbox"/>
8. Näyteventtiilien sulku	<input type="checkbox"/>
9. Näytelapun kiinnitys astiaan	<input type="checkbox"/>

Kaasunäytteenoton tarkistuslista



Kaasunäytteenoton tarkistuslista

1. Hengityssuojaimen tarkistus

☐

2. Kaasunäytesylinterin liittimien ja varoventtiilin kunto

☐

3. Näytesylinterissä ja näytepisteessä sama merkintä

☐

4. Näytepisteen mahdollinen jäähdytys ja tuuletus tarkistettu

☐

5. Tarkista näytelinjojen paineettomuus, tarvittaessa tyhjennys soihtuun

☐

6. Näytesylinterin kiinnitys, tarkista liittimien lukitus

☐

7. Näytesylinterin ja linjojen huuhtelu, 1 min

☐

8. Sylinterin paineistus ja välissä tyhjennys soihtuun, 2-3 kertaa

☐

9. Näytteenotto viimeisen paineistuksen aikana, sylinterin venttiilien sulku

☐

10. Näytelinjojen paineenpoisto, tyhjennys soihtuun

☐

11. Näytesylinterin irrotus ja näytelapun kiinnitys

☐

Näytepaikka	Kyltti / merkinä	Viemär öinti	Näyte saadaan otettua	Huomiot ja puutteet
RT1S RT1-1-1	OK	OK	OK	
FA111BVE RT1-31-3	EI	OK	OK	Näytelinja jäätyy
FA111AVE RT1-4-1B-1	EI	OK	OK	Näytelinja jäätyy
RT1JSP RT1-3	Tussimer kintä	OK	OK	Roiskii hieman alussa, 6-8m pitkä näytelinja
RT1ASP RT1-2-1	Tussimer kintä	OK	OK	Roiskii hieman alussa, 6-8m pitkä näytelinja
RT1BER RT1-12-1A	OK	OK	OK	4-5m pitkä näytelinja
FA-113VE RT1-14-1B	OK	OK	OK	Liian tiheä viemäritilä, roiskuu
FA114VE RT1-15-1A	OK	OK	OK	Liian tiheä viemäritilä, roiskuu
RT1BEK RT1-11-1A	OK	OK	OK	Liian tiheä viemäritilä, roiskuu
RT1KAR RT1-8-3	Tussimer kintä	OK	OK	
RT1KA RT1-7-1A	EI	OK	OK	Viemäri hieman sivussa, roiskii vähän
RT1PE RT1-9-1A	Tussimer kintä	OK	OK	Viemäri hieman sivussa, roiskii vähän
RT1PK RT1-13-4A				
RT1KAK RT1-6-1A	Tussimer kintä	OK	OK	Viemäri hieman sivussa, roiskii vähän
HEXS SC-1851-19	OK	OK	OK	
HEXY S-1852	OK	OK	OK	
HEXP SC-1853-1	Tussimer kintä	OK	OK	Istukkaventtiili jumissa auki asentoon. Näytelinja löysällä näyteventtiilissä, kiertyy mukana.
JTBEK RT1-21-1A-1	OK		OK	
JTBER RT1-20-1A	OK	OK	OK	Venttiiliä joutuu avaamaan aika paljon

Näytepaikka	Kyltti / merkintä	Viemär öinti	Näyte saadaan otettua	Huomiot ja puutteet
REFT NBF-04-4A	OK	OK	OK	
REF4005NES NBF-05-1A	EI		OK	
REF4005KAA NBF-06-1A	EI		OK	
REF4003H2 NBF-03-1A	OK		OK	
REFS NBF-01-4A	OK	OK	OK	
REF4001KK NBF-02-1A	Tussimerkintä			
KARPVETY HDS-14-7	OK			
KARPT HDS-6-3	OK	OK	OK	Kyltissä lukee vain KARP, mieluummin voisi lukea KARPT
KARPS HDS-1-1	Tussimerkintä	OK	OK	
3906VE HDS-8-1	OK	OK	OK	Näyteventtiili 3906 säiliöltä kiinni, vieressä 3908 näytepaikka joka toimii.
3905VE SB-39001-3	EI	OK	OK	
KARPPK HDS-4-7	OK			
HVYS HVS-7-3	OK	OK	OK	Rikkivetyä, mittari hälyttää, näytteenottokaapin pleksin läpi ei näe joten näyte pitää ottaa kaapin ovi auki.
HVYT/FA111B SP VESI HVS-8-2	OK	OK	OK	
BERPS SC-16001-3	Pieni kyltti roikkuu kapista, ei virallista kylttiä	OK	OK	
BERPT -	OK	OK	OK	Kyltissä vain BERPT, positio puuttuu. Kyltin jalka poikki.
BERPPK -	Tussimerkintä	OK	OK	